



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0510100-0 B1

(22) Data do Depósito: 19/04/2005

(45) Data de Concessão: 27/09/2016



(54) Título: RESINA DE ADIÇÃO DE MICHAEL, CURÁVEL POR UV, NÃO RETICULADA, LÍQUIDA, DOADOR OU RECEPTOR DE MICHAEL MODIFICADO, REVESTIMENTO, E, ARTIGO

(51) Int.Cl.: C08F 20/10; C08F 2/46; C08F 16/36; B32B 27/08; B32B 27/10; B32B 27/30

(30) Prioridade Unionista: 21/04/2004 US 60/564,026

(73) Titular(es): ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL PROPERTY LLC

(72) Inventor(es): MICHAEL L. GOULD, TERRY E. HAMMOND, SRIDEVI NARAYAN-SARATHY

“RESINA DE ADIÇÃO DE MICHAEL, CURÁVEL POR UV, NÃO RETICULADA, LÍQUIDA, DOADOR OU RECEPTOR DE MICHAEL MODIFICADO, REVESTIMENTO, E, ARTIGO”

Antecedentes da Invenção

5 A presente invenção refere-se a oligômeros de acrilato multifuncional (resinas de adição de Michael) formadas a partir da reação de monômeros e oligômeros de acrilato (receptores de Michael) e compostos β -dicarbonila (doadores de Michael) como β -cetoésteres, β -dicetonas, β -cetoamidas, e outros, que podem participar na reação de adição de Michael.

10 Particularmente, a invenção refere-se a melhoradas resinas de adição de Michael com melhor resposta de cura que tinham sido modificadas para conter porções fotoativas adicionais, como fotoiniciadores e/ou fotossensibilizadores. As resinas de adição de Michael melhoradas tem grupos fotoativos múltiplos resultando diretamente da reação de adição de Michael,

15 assim como porções fotoativas de tipo I pendentes (por exemplo benzoínas substituídas, benzil cetais, acetofenonas ou óxidos de acil fosfina), ou porções fotoativas de tipo II (por exemplo benzofenonas substituídas, tioxantonas, canforquinonas, ou bisimidazóis).

 Os acrilatos e metacrilatos são comumente usados na

20 preparação de películas reticuladas, adesivos, aglutinantes de areia de fundição, materiais compósitos, etc. US 5.945.489 e US 6.025.410 (ambos Ashland, Inc.) descrevem resinas não reticuladas, líquidas, preparadas via a reação de adição de Michael de compostos β -dicarbonila com acrilatos multifuncionais. A presente invenção compreende resinas de adição de

25 Michael curáveis por UV, não reticuladas, líquidas, preparadas usando doadores de Michael β -dicarbonila e/ou receptores de acrilato que são modificados para conter porções fotoativas pendentes de tipo I (por exemplo benzoínas substituídas, benzil cetais, acetofenonas, ou óxidos de acil fosfina) ou tipo II (por exemplo benzofenonas substituídas, tioxantonas,

canforquinonas ou bisimidazóis). Os oligômeros resultantes assim possuem um ou ambos dos grupos funcionais fotoativos de tipo I e tipo II que promovem a polimerização de adição de grupos acrílicos quando de exposição a luz UV. Esta mudança estrutural provê um cromóforo
5 suplementar para a iniciação de polimerização de radical livre além da cetona substituída fotoativa formada durante a reação de Michael.

A invenção aqui descrita demonstra o uso vantajoso destas resinas não reticuladas sozinhas ou modificadas por reação / misturação com materiais adicionais em aplicações de revestimento em vários substratos.
10 Estes materiais adicionais incluem vários monômeros acrílico e de vinila e oligômeros, aminas primárias e secundárias, compostos organonitros, materiais funcionais de ácido, siloxanos, elastômeros, ceras e outros para modificar e melhorar o desempenho dos revestimentos.

Os oligômeros descritos acima podem ser curados por todos os
15 métodos tipicamente usados para reticular materiais acrílicos, apesar de com maior vantagem por exposição a radiação UV. A cura, ou reticulação, é geralmente obtida através de um mecanismo de cadeia de radical livre, que pode requerer qualquer uma dentre várias espécies de geração de radical livre como peróxidos, hidroperóxidos, complexos REDOX, etc, que decompõe
20 para formar radicais quando aquecidos, ou em temperatura ambiente na presença de aminas e promotores de metal de transição.

A radiação por feixe de elétrons (EB) é outra fonte de energia apropriada para iniciar a reação de porções acrílicas.

As resinas descritas nesta invenção oferecem vantagens
25 significantes sobre os monômeros e oligômeros acrílicos multifuncionais tradicionais em que elas podem ser curadas quando de exposição a radiação de UV sem fotoiniciador adicional. Os acrilatos e/ou oligômeros multifuncionais tradicionais não irão curar quando de exposição a radiação UV salvo se um fotoiniciador, com frequência em níveis relativamente

elevados, for adicionado às formulações de revestimento. Os fotoiniciadores tradicionais (por exemplo benzofenona) podem ser insolúveis, tóxicos, caros e contribuir para a cor da película, que podem limitar a aplicabilidade do revestimento sobre substratos brancos e de cor clara. Além disso, a decomposição de alguns fotoiniciadores tradicionais resulta em produtos de clivagem (por exemplo benzaldeído) que são de preocupação de uma perspectiva da saúde. Os fragmentos de clivagem podem “florescer” sobre a superfície de revestimentos curados onde eles entram em contato com a pele. A invenção descrita aqui permite o uso expedito destas porções de cromóforos tradicionais enquanto ancorando ou “amarrando” os fragmentos maiores na matriz de revestimento termofixada.

As novas resinas e misturas descritas aqui demonstram propriedades de desempenho que as tornam materiais de revestimento muito eficazes. Estas propriedades podem ser modificadas muito dependendo da composição. As resinas podem ser produzida que mostram excelente adesão a metais, plásticos, madeira, papel e vidro. Elas demonstram amplas faixas de dureza, rigidez, flexibilidade, resistência à tração, resistência a manchas, resistência a riscados, resistência a impacto, resistência a solvente, etc.

Apesar disto qualquer parâmetro de desempenho de revestimento desejado poder ser atingido pela seleção apropriada de blocos de construção de matéria-prima.

Sumário da Invenção

A invenção aqui detalhada compreende uma família de novos oligômeros de acrilato multifuncionais formados pela reação de monômeros e oligômeros de acrilato com β - cetoésteres (por exemplo acetoacetatos), β - dicetonas (por exemplo 2,4- pentanodiona), β -cetoamidas (por exemplo acetoacetanilida, acetoacetamida), e/ou outros compostos de β -dicarbonila, que podem participar na reação de adição de Michael como doadores de Michael, e o uso destas resinas em revestimentos. As resinas de adição de

Michael da invenção são modificadas para conter porções fotoativas que funcionam como fotoiniciadores. Isto é, o oligômero de Michael resultante tem grupos cetona fotoativos múltiplos diretamente resultantes da reação de adição de Michael, como descrito em US 5.945.489 e 6.025.410, assim como porções fotoativas de tipo I pendentes (por exemplo benzoínas substituídas, benzil cetais, acetofenonas ou óxidos de acil fosfina), ou porções fotoativas de tipo II (por exemplo benzofenonas substituídas, tioxantonas, canforquinonas ou bisimidazóis). Isto permite uma carga bem menor de doador de Michael β -dicarbonila, resultando em oligômeros com viscosidade reduzida e melhora resposta de cura do que os previamente descritos.

Os novos oligômeros acima descritos irão curar em doses baixas de radiação UV sob condições de cura de UV padrões. Outros materiais, tanto reativos (poliacrilatos convencionais) como não reativos (por exemplo solventes) também podem ser incorporados no sistema para melhorar as propriedades do revestimento. Estes aditivos incluem vários monômeros acrílicos e de vinila e oligômeros, aminas primárias e secundárias, compostos organonitros, monômeros e oligômeros funcionais de ácido, cargas orgânicas e inorgânicas, silicones, ceras e elastômeros, dentre outros. As resinas demonstram excelente desempenho quando usadas como revestimentos para vários substratos, incluindo metal, plástico, madeira, papel e vidro. Estes revestimentos podem ser curados via meios químicos, termicamente, ou por exposição a UV ou radiação de feixe de elétrons.

Breve Descrição dos Vários Desenhos

Figura 1. Triacrilato de trimetilol propano (TMPTA) é reagido em uma relação molar 2:1 com acetoacetato de etila (EAA) na presença de 1,8- diazabicyclo[5.4.0] undec-7-eno (DBU). O oligômero de poliacrilato resultante tem funcionalidade dupla. Ele tem tanto funcionalidade acrílica (tetra) como um grupo cetona substituído que é capaz de dissociar para iniciar a polimerização de radical livre do oligômero quando de exposição a luz UV.

Figura 2. TMPTA é combinado com benzofenona. Metil dietanolamina é adicionada como um sinergista para melhorar a eficácia da polimerização. A mistura cura em uma película muito quebradiça, altamente reticulada, quando de exposição a radiação UV.

Figura 3 – Um fotoiniciador da classe benzil cetil tradicional (4-(2- hidroxietoxi) fenil-2-hidroxi-2-propil cetona) é reagido com reagentes de funcionalização para dar as moléculas de produto, como mostrado. As moléculas de produto sendo funcionais acetoacetóxi (A) ou funcionais acrílicas (B, c) são então usadas no esquema de reação da figura 4.

Figura 4. Criação de um novo aduto de Michael de “cromóforo híbrido” de doador de Michael acetoacetato de α -clivagem de tipo I e TMPTA.

Figura 5 ilustra cromóforos contrastantes que compreendem fotoiniciador de α -clivagem de tipo I tradicional. O oligômero auto-iniciador de aduto de Michael e cromóforo duplo híbrido (porção fotoativa tipo I mais cetona substituída de produto de Michael). As áreas em círculo indicam o ponto de clivagem de ligação homolítica para produzir espécies de radical de iniciação.

Figura 6 – Criação de novo aduto de Michael “de cromóforo híbrido” de fotoiniciador de abstração H de tipo II (hidroxi benzofenona), doador de Michael de glicidil acetoacetato e TMPTA.

Descrição Detalhada da Invenção

A invenção refere-se a resinas de adição de Michael curáveis por UV, não reticuladas, líquidas, que foram modificadas para conter porções fotoativas de tipo I e/ou tipo II. Para fins da invenção, uma resina de adição de Michael é equivalentemente chamada uma resina poliacrilato de Michael, um oligômero de Michael, um aduto de Michael, ou um produto de adição de Michael. As resinas de adição de Michael da presente invenção podem ser preparadas na presença de catalisadores. Outros componentes bem conhecidos

na arte podem ser adicionados à resina de adição de Michael curável por UV, não reticulada, líquida, como sinergistas de amina, diluentes reativos, silicones, ceras e outros.

5 A resina de adição de Michael não curada, líquida, é um oligômero de poliacrilato formado a partir de um receptor de Michael de acrilato multifuncional, e um doador de Michael β -dicarbonila. Uma quantidade pequena de acrilato mono-funcional pode ser incorporada junto com os acrilatos multifuncionais para modificar os oligômeros produtos, por exemplo, para melhorar a adesão, rigidez ou outras características do aduto de Michael final. Esta tecnologia é descrita nas patentes US 5 945 489 e 6 0 25 410, ambas de Ashland, Inc., cujos conteúdos completos são incorporados por referência.

15 O doador de Michael β -dicarbonila é apropriadamente escolhido dentre β -cetoésteres, β -dicetonas, β -cetoamidas, e β -cetoanilidas. O receptor de Michael de acrilato multifuncional é apropriadamente escolhido dentre monoacrilatos, diacrilatos, triacrilatos, tetraacrilatos e outros. A faixa de doadores de β -dicarbonila e receptores de acrilato mono- ou multifuncional oferece ao projetista de composição uma oportunidade para exercitar uma grande faixa de seletividade nas propriedades do produto final.

20 Monoacrilatos incluem, mas não são limitados a: acrilato de 2-fenoxietila (PEA) e/ou produtos alcoxilados de ordem superior, acrilato de isobornila, acrilato de tetraidrofurfurila (THFFA), acrilato de glicidila, acrilato de dodecila, acrilato de feniltioetila, polisiloxanos de acrilato funcionais, ésteres de acrilato de perfluoroalquila etílico e misturas dos mesmos. Quando usado, o monoacrilato está presente em quantidades até 25 cerca de 20% em peso, preferivelmente até cerca de 10% em peso, com base no peso total de resina de adição de Michael.

Diacrilatos incluem, mas não são limitados a: diacrilato de etileno glicol, diacrilato de propileno glicol, diacrilato de dietileno glicol,

diacrilato de dipropileno glicol, diacrilato de trietileno glicol, diacrilato de tripropileno glicol, diacrilato de tetraetileno glicol, diacrilato de tetrapropileno glicol, diacrilato de polietileno glicol, diacrilato de polipropileno glicol, diacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de éter
 5 bisfenol A diglicídico, diacrilato de éter resorcinol diglicídico, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,5-pentanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de neopentil glicol, diacrilato de ciclo-hexano dimetanol, diacrilato de neopentil glicol etoxilado, diacrilato de neopentil glicol propoxilado, diacrilato de ciclo-hexanodimetanol etoxilado,
 10 diacrilato de ciclo-hexanodimetanol propoxilado, diacrilato de tiodiglicol, polisiloxanos de acrilato funcionais, diacrilato epóxi, diacrilato de aril uretano, diacrilato de uretano alifático, diacrilato de poliéster, e misturas dos mesmos.

Triacrilatos incluem, mas não são limitados a: triacrilato de
 15 trimetilol propano, triacrilato de glicerol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, triacrilato de tris (2-hidroxietyl) isocianurato, triacrilato de glicerol etoxilado, triacrilato de glicerol propoxilado, triacrilato de pentaeritritol, triacrilatos de aril uretano, triacrilatos de uretano alifático, triacrilatos de melamina, triacrilatos de epóxi
 20 novolaca, triacrilato de epóxi alifático, triacrilato de poliéster, e misturas dos mesmos.

Tetraacrilatos incluem, mas não são limitados a: tetraacrilato de di-trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol propoxilado, tetraacrilato
 25 de dipentaeritritol, tetraacrilato de dipentaeritritol etoxilado, tetraacrilato de dipentaeritritol propoxilado, tetraacrilatos de aril uretano, tetraacrilatos de uretano alifático, tetraacrilatos de poliéster, tetraacrilatos de melamina, tetraacrilatos de epóxi novolaca, polissiloxanos de acrilato funcionais e misturas dos mesmos.

A presente invenção pode ser praticada com um β -cetoéster (por exemplo, acetoacetato de etila), um β -cetoanilida (por exemplo, acetoacetanilida), um β -cetoamida (por exemplo, acetoacetamida) ou uma mistura de doadores de Michael de acordo com a qualidade de resina
5 desejada.

Os compostos de doadores de β -dicarbonila apropriados tendo funcionalidade 2 incluem, mas não são limitados a: acetoacetato de etila, acetoacetato de metila, acetoacetato de 2-etilhexila, acetoacetato de laurila, acetoacetato de t-butila, acetoacetanilida, acetoacetanilida de N-alquila,
10 acetoacetamida, acrilato de 2-acetoacetoxietila, metacrilato de acetoacetoxietila, acetoacetato de alila, acetoacetato de benzila, 2,4-pentanodiona, acetoacetato de isobutila, e acetoacetato de 2-metoxietila.

Os compostos de doadores de β -dicarbonila apropriados tendo funcionalidade 4 incluem, mas não são limitados a: diacetoacetato de 1,4-
15 butanodiol, diacetoacetato de 1,6-hexanodiol, diacetoacetato de neopentil glicol, diacetoacetato de ciclo-hexano dimetanol, e diacetoacetato de bisfenol A etoxilado.

Os compostos de doadores de β -dicarbonila apropriados tendo funcionalidade 6 incluem, mas não são limitados a: triacetoacetato de
20 trimetilol propano, triacetoacetato de glicerina, e triacetoacetatos de policaprolactona.

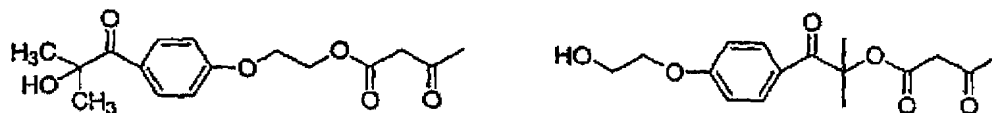
A reação de adição de Michael é catalisada por uma base forte. Um exemplo de tal base é diazabiscicoundeceno (DBU), que é suficientemente forte e é facilmente solúvel nas misturas de monômero.
25 Outras amidinas cíclicas, por exemplo diazabisciclo-noneno (DBN) e guanidinas também são apropriadas para catalisar esta reação. Bases de alcóxido do grupo I como terc-butóxido de potássio, desde que elas tenham solubilidade suficiente no meio de reação, são também tipicamente adequadas para promover a reação desejada. Hidróxidos e alcóxidos quaternários, como

hidróxido de tetrabutil amônio ou metóxido de benziltrimetil amônio, compreendem outra classe de catalisadores de base que promovem a reação de adição de Michael. Finalmente, as bases de alcóxido organofílicas fortes podem ser geradas *in situ* da reação entre um ânion de halogeneto (por exemplo, halogeneto quaternário) e uma porção epóxido. Tais catalisadores *in situ* são descritos na patente US número 6.706.414 concedida para Ashland, Inc. cujos conteúdos completos são especificamente incorporados aqui por referência.

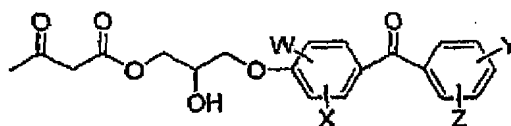
As resinas de adição de Michael descritas também podem ser modificadas para melhorar o desempenho por adição de um sinergista de amina. Um exemplo desta modificação inclui a incorporação de aminas primária ou secundária na resina de adição de Michael não curada. Esta técnica é descrita na patente US número 6.673.851, cujos ensinamentos completos são aqui incorporados por referência. As aminas primárias típicas incluem etanolamina, metil-1,4-hexanodiamina, 3-aminopropiltrimetoxisilano, diaminopropano, benzil amina, trietilenotetraamina, isoforona diamina e misturas dos mesmos. As aminas secundárias típicas incluem dimetilamina, dibutil amina, dietanolamina (DEA), piperidina, morfolina e misturas dos mesmos. Se a resina de adição de Michael líquida for modificada com uma amina primária ou secundária, a amina modificada é simplesmente reagida com a resina de adição de Michael não curada líquida.

Na presente invenção, os doadores de Michael de β -dicarbonila e/ou receptores de Michael são modificados para conter porções pendentes fotoativas tipo I (por exemplo, benzoínas substituídas, benzil cetais, acetofenonas ou óxidos de acil fosfina) ou tipo II (por exemplo, benzofenonas, tioxantonas, canforquinonas ou bisimidazóis substituídas). As resinas de adição de Michael não reticuladas líquidas resultantes possuem um ou ambos os grupos funcionais fotoativos do tipo I e tipo II que promovem a

polimerização de adição de grupos acrílicos quando de exposição a luz UV além de uma cetona substituída resultante da reação de adição de Michael. Os exemplos de doadores de Michael modificados incluem doadores de Michael contendo uma porção fotoativa do tipo I tendo as estruturas mistas

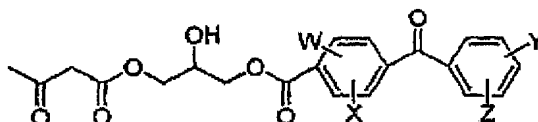


- 5 os doadores de Michael contendo uma porção fotoativa do tipo II tendo a estrutura, incluindo isômeros

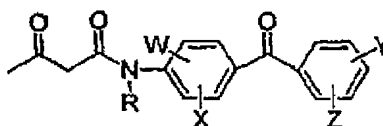


onde W, X, Y e/ou Z são, independentes um de cada outro, um grupo halogênio, hidrogênio, alquila, alcóxi, arila, amino, alquilamino, nitrila, nitro, sulfo, ou fosfo. Os doadores de Michael contendo uma porção fotoativa do

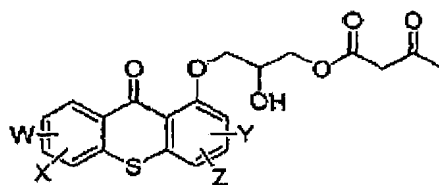
- 10 tipo II tendo a estrutura, incluindo isômeros



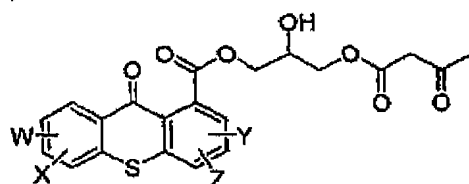
onde W, X, Y e/ou Z são, independentes um de cada outro, um grupo halogênio, hidrogênio, alquila, alcóxi, arila, amino, alquilamino, nitrila, nitro, sulfo, ou fosfo. Os doadores de Michael contendo uma porção fotoativa do tipo II tendo a estrutura, incluindo isômeros



- 15 onde W, X, Y e/ou Z são, independentes um de cada outro, um grupo halogênio, hidrogênio, alquila, alcóxi, arila, amino, alquilamino, nitrila, nitro, sulfo, ou fosfo, e R é um grupo alquila ou arila simples. Os doadores de Michael contendo uma porção fotoativa do tipo II tendo a estrutura, incluindo isômeros



onde W, X, Y e/ou Z são, independentes um de cada outro, um halogênio, hidrogênio, alquila, alcóxi, arila, amino, alquilamino, nitrila, nitro, grupo sulfo, ou fosfo. Os doadores de Michael contendo uma porção fotoativa do tipo II tendo a estrutura, incluindo isômeros da fórmula



- 5 onde W, X, Y e/ou Z são, independentes um de cada outro, um grupo halogênio, hidrogênio, alquila, alcóxi, arila, amino, alquilamino, nitrila, nitro, sulfo, ou fosfo e outros.

Os produtos de resina descritos nos seguintes exemplos podem ser diluídos com solventes comuns para aplicação por pulverização em substratos, ou aplicados a 100% de sólidos por meios consistentes com a conformação e a constituição do artigo. Aplicação das resinas aos substratos nestes exemplos foi obtida pela técnica de “estiramento para baixo” para produzir películas de variada espessura, salvo indicado em contrário. A Cura foi efetuada por exposição a um único bulbo Fusion “H” de 600W, na dose especificada. As avaliações de resistência química foram feitas em painéis de aço tratados com fosfato.

As propriedades de desempenho de resina foram medidas por vários métodos de teste. Para fins de definir as propriedades por meios familiarizados dos versados na arte, os seguintes métodos de teste foram usados:

Viscosidade dinâmica: Valor em Poise na temperatura definida com base em medida de cone e placa com cisalhamento constante.

Resposta de cura: avaliação de valor 1 (úmido, não curado), 2 (pegajoso), 3 (“superfície gordurosa”, facilmente avariada), 4 (sem aderência, pode ser avariada com chumaço de algodão), ou 5 (isenta de pegajosidade/isenta de avarias) com base na avaliação do revestimento após
5 exposição a uma dose de “marca de referência” de 500 mJ/cm² de radiação total.

Dose mínima para cura isenta de pegajosidade/isenta de avarias – Dose total em mJ/cm² para obter uma classificação de “5” na escala acima.

10 **Resistência a MEK:** # de duplas esfregadelas com MEK para abrir ou avariar de modo significativo o revestimento

Os seguintes exemplos ilustram as propriedades de constituição, aplicação, cura e desempenho dos oligômeros de acrilato multifuncional novo detalhados nesta descrição.

15 Preparação do Material 1: acetoacetato Irgacure 2959

Fotoiniciador de tipo I Irgacure 2959 Irgacure 2959 de Ciba-Geigy, 224,25 g, foi adicionado a 250 ml de tolueno em um frasco fundo redondo de 3 gargalos e 2 litros equipado com agitador de topo, termopar, condensador e entrada de nitrogênio. 158,2 g de acetoacetato de terc-butila de
20 Eastman Chemical Company foram adicionados e o reator foi agitado em temperatura ambiente até ficar homogêneo. Os conteúdos do reator foram então aquecidos a 110 °C e o reator foi mantido nesta temperatura durante 30 minutos.

25 Após 1 hora do tempo de aquecimento total, o reator foi equipado com um cabeçote de destilação e o azeótropo de tolueno/t-butanol foi extraído sob fluxo de nitrogênio moderado até a temperatura do vaso alcançar 125 °C. Neste momento, os conteúdos do reator foram decantados em um frasco fundo redondo de gargalo único e 1 litro e o líquido amarelo foi extraído em um evaporador giratório durante 2 horas a 70 °C com uma

pulverização leve de nitrogênio. 309 g de líquido amarelo viscoso foram recuperados. Análise por RMN sugeriu uma conversão quase quantitativa do Irgacure 2959 como uma mistura de ésteres primários ou terciários. Para uma manipulação mais fácil, a resina foi diluída com triacrilato de trimetilol propano (etóxi) (TMPEOTA) a 52% em peso/peso de acetoacetato ativo.

Preparação do Material 2: acetoacetato de glicidila

Acetoacetato de glicidila foi preparado de acordo com o método de Witzeman e Nottingham (J. Org. Chem, 1991, 56, 1713). Glicidol (Dixie Chemical Company, Pasadena, TX), 296 g, acetoacetato de t-butila, 632,8 g, e tolueno, 500 ml, foram misturados em um reator de 1 litro equipado com agitador mecânico, termopar, condensador e entrada de nitrogênio. Os conteúdos do reator foram aquecidos a 110 °C e mantidos nesta temperatura durante 30 minutos. O reator foi então equipado com um cabeçote de destilação e o azeótropo de tolueno/t-butanol foi destilado do reator sobre 2 horas sob fluxo de nitrogênio moderado. A temperatura de pico alcançada no reator foi de 120 °C. Após 4 horas de tempo total, a mistura de reação foi resfriada e extraída em um evaporado giratório a 70 °C durante 2 horas. O produto líquido amarelo foi analisado por RMN de prótons. A conversão essencialmente quantitativa de glicidol para acetoacetato de glicidila foi confirmada.

Preparação do Material 3: éster acrilato 2959

Fotoiniciador de tipo I Irgacure 2959, 132 g, foi adicionado em acetato de etila em um frasco fundo redondo de 3 gargalos e 2 litros com agitador de topo, termopar, condensador e funil de adição com uma entrada de nitrogênio. Cloreto de acrilofila frio (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI), 57,9 g, foi adicionado e o reator foi resfriado a <5 °C com um banho de gelo. Trietilamina, 65 g, foi adicionada em gotas durante 90 minutos, temperatura do reator sendo mantida abaixo de 10 °C. A "suspensão" amarela foi agitada durante 2 horas em temperatura ambiente e uma amostra analisada

por FTIR. Uma funcionalidade de hidroxila muito pequena foi observada e a reação foi julgada completa. O produto foi filtrado por sucção em temperatura ambiente e a torta do filtro enxaguada com acetato de etila duas vezes. O líquido de produto foi então despejado em um frasco de gargalo único de 500 ml e extraído em um evaporador giratório com uma pulverização leve de ar seco a 40 °C durante 2 horas. 163 g de líquido amarelo viscoso foram recuperados. As análises por RMN e FTIR sugeriram uma conversão quase quantitativa (> 97%) de Irgacure 2959. Para uma manipulação mais fácil, a resina foi diluída com diacrilato de hexanodiol (HDDA) a 75% em peso/peso de éster acrilato ativo 2959.

Preparação do Material 4: diacrilato 2959 / HEA MDI

Diisocianato de metileno de difenila (Mondur ML, Bayer), 528 g, e diacrilato de hexanodiol (HDDA), 605, foram agitados em uma caldeira de resina de 2 litros equipada com agitador de topo, termopar, condensador e entrada de ar. Dilaurato de dibutil estanho (DABCO T-12, Air Products), 0,81 g, e Irgacure 2959, 448,5 g, foram adicionados na mistura com agitação e o reator foi aquecido a 60 °C. 2-HEA, 232,4 g, foi então adicionado lentamente durante 30 minutos, temperatura de pico mantida abaixo de 65 °C. A reação subsequente foi monitorada por FTIR. Os constituintes foram aquecidos durante um total de 25 horas, quando então a reação foi considerada completa por ambos RMN e FTIR. Um adicional de 605 g de HDDA foram adicionados, criando uma concentração de 50% em peso/peso de acrilato de uretano 2959 em monômero.

Exemplo 1 "Exemplo de marca de referência" Fotoiniciador não incorporado de tipo I ou tipo II

Diacrilato de hexanodiol, 126,6 g, triacrilato de trimetilol propano (TMPTA), 9,8 g, acrilato de epóxi XZ 92551.00 (The Dow Chemical Company, Midland, MI), 29,6 g, acetoacetato de etila (EAA), 21,4 g, brometo de tetrabutylamônio, 0,96 g e metacrilato de glicidila, 3,8 g foram combinados

de acordo com o método descrito na patente US número 6.706.414. A temperatura do reator foi fixada a 95 °C e mantida nesta temperatura até 100% de di-substituição do doador de Michael ser obtido, como definido por ^{13}C RMN. Após 4 horas, dietanol amina, 7,9 g, foi adicionada na mistura e o produto de reação foi resfriado em temperatura ambiente com agitação.

O produto final era um líquido transparente de viscosidade baixa tendo uma viscosidade de cone e placa de 231 cP. O produto de resina foi aplicado em um painel de aço tratado com fosfato e irradiado com luz UV de uma lâmpada de mercúrio de pressão média 600 W/2,54 cm (bulbo Fusion “H”).

As seguintes propriedades foram tabuladas para a resina preparada acima:

Propriedades de desempenho	Valor
Viscosidade (Poise, 25 °C)	2,31
Resposta de cura (500 mJ/cm ²)	3
Dose mínima para cura isenta de pegajosidade/isenta de avarias	1740 mJ/cm ²
Resistência MEK	>200

Exemplo 2

Diacrilato de hexanodiol, 113,8 g, triacrilato de trimetilol propano, 8,8 g, acrilato de epóxi XZ 92551.000, 26,6 g, acetoacetato de etila, 16,1 g, acetoacetato com base em Irgacure 2959, 22,8 g de 50% em peso/peso de preparação do material 1, brometo de tetrabutilamônio, 0,96 g e metacrilato de glicidila, 3,9 g foram combinados de acordo com o método descrito na patente US número 6.706.414. A temperatura do reator foi fixada a 95 °C e mantida nesta temperatura até 100% de di-substituição do doador de Michael ser obtido, como definido por ^{13}C RMN. Após 4 horas, dietanol amina, 7,1 g, foi adicionada na mistura e o produto de reação resfriado em temperatura ambiente com agitação.

O produto final era um líquido transparente de viscosidade baixa tendo uma viscosidade de cone e placa de 320 cP. A resina foi aplicada em um painel de aço tratado com fosfato e irradiado com luz UV de uma

lâmpada de mercúrio de pressão média 600 W/2,54 cm (bulbo Fusion “H”).

As seguintes propriedades foram tabuladas para resina preparada acima:

Propriedade de desempenho	Valor
Viscosidade (Poise, 25 °C)	3,20
Resposta de cura (500 mJ/cm ²)	5
Dose mínima para cura isenta de pegajosidade/isenta de avarias	446 mJ/cm ²
Resistência MEK	>200

Exemplo 3

5 Diacrilato de hexanodiol, 129,3 g, triacrilato de trimetilol propano, 10,0 g, acrilato de epóxi XZ 92551.00, 30,2 g, acetoacetato de glicidila (GAA), 17,7 g e brometo de tetrabutylamônio, 0,96 g, foram combinados de acordo com o método descrito na patente US número 6.706.414. A temperatura do reator foi fixada a 95 °C e mantida nesta
10 temperatura até 100% de di-substituição do doador de Michael ser obtido, como definido por medida de índice refrativo. Ácido 2-(4-clorobenzoil) benzóico (CBBA), 14,6 g, foi adicionado e mantido em temperatura durante aproximadamente duas horas. Neste momento, todo o CBBA tinha sido consumido por reação com porções epóxi. Após 6 horas de tempo de
15 cozimento total, dietanol amina, 8,0 g, foi adicionada e a mistura de reação resfriada em temperatura ambiente com agitação.

O produto final era um líquido transparente de viscosidade baixa tendo uma viscosidade de cone e placa de 366 cP. O produto de resina foi aplicado em um painel aço e irradiado com luz UV de uma lâmpada de
20 mercúrio de pressão média 600 W/2,54 cm (bulbo Fusion “H”).

As seguintes propriedades foram tabuladas para resina preparada acima:

Propriedade de desempenho	Valor
Viscosidade (Poise, 25 °C)	3,66
Resposta de cura (500 mJ/cm ²)	5
Dose mínima para cura isenta de pegajosidade/isenta de avarias	185 mJ/cm ²
Resistência MEK	>200

Exemplo 4

Diacrilato de hexanodiol, 114,8 g, Actilano 584 (Akzo Nobel Resins), 31,7 g, acrilato de epóxi XZ 92551.00, 28,5 g, acetoacetato de glicidila (GAA), 12,5 g e brometo de tetrabutylamônio, 0,96 g, foram combinados de acordo com o método descrito na patente US número 6.706.414. A temperatura do reator foi fixada a 95 °C e mantida nesta temperatura até 100% de di-substituição do doador de Michael ser obtido, como definido por um medida de índice refrativo. Ácido 2-benzoilbenzóico (BBA), 10,3 g, foi adicionado e mantido em temperatura durante aproximadamente duas horas. Neste momento, todo o BBA tinha sido consumido por reação com porções epóxi. Após 7 horas de tempo cozimento total, dietanol amina, 7,6 g, foi adicionada na mistura e o produto de reação foi resfriado em temperatura ambiente com agitação.

O produto final era um líquido transparente de viscosidade baixa tendo uma viscosidade de cone e placa de 230 cP. O produto de resina foi aplicado em um painel de aço e irradiado com luz UV de uma lâmpada de mercúrio de pressão média 600 W/2,54 cm (bulbo Fusion "H").

As seguintes propriedades foram tabuladas para resina preparada acima:

Propriedade de desempenho	Valor
Viscosidade (Poise, 25 °C)	2,30
Resposta de cura (500 mJ/cm ²)	5
Dose mínima para cura isenta de pegajosidade/isenta de avarias	243 mJ/cm ²
Resistência MEK	>200

Exemplo 5

Diacrilato de hexanodiol, 192,3 g, triacrilato de trimetilol propano, 44,4 g, acetoacetato de etila, 35,8 g, éster acrilato à base de Irgacure 2959, 9,3 g de solução a 75% em peso/peso em HDDA da preparação de material 3, brometo de tetrabutylamônio, 1,45 g e metacrilato de glicidila, 5,8 g foram combinados de acordo com o método descrito na patente US número 6.706.414. A temperatura do reator foi fixada a 95 °C e mantida nesta

temperatura até 100% de di-substituição do doador de Michael ser obtido, como definido por ^{13}C RMN. Após 3 horas do tempo de reação total, dietanol amina, 6,0 g, foi adicionado na mistura e o produto de reação resfriado em temperatura ambiente com agitação.

5 O produto final era um líquido transparente de viscosidade baixa tendo uma viscosidade de cone e placa de 111 cP. O produto de resina foi aplicado em um painel de aço e irradiado com luz UV de uma lâmpada de mercúrio de pressão média 600 W/2,54 cm (bulbo Fusion "H").

10 As seguintes propriedades foram tabuladas para resina preparada acima:

Propriedade de desempenho	Valor
Viscosidade (Poise, 25 °C)	1,11
Resposta de cura (500 mJ/cm ²)	4
Dose mínima para cura isenta de pegajosidade/isenta de avarias	650 mJ/cm ²
Resistência MEK	>200

Exemplo 6

15 Diacrilato de hexanodiol, 192,3 g, triacrilato de trimetilol propano, 44,4 g, acetoacetato de etila, 35,8 g, acrilato de uretano à base de Irgacure 2959, 19,7 g, de solução a 75% em peso/peso em HDDA, similar à
 20 preparação do material 4, brometo de tetrabutilamônio, 1,46 g e metacrilato de glicidila, 5,8 g foram combinados de acordo com o método descrito na patente US número 6.706.414. A temperatura do reator foi fixada a 95 °C e mantida nesta temperatura até 100% de di-substituição do doador de Michael ser obtido, como definido por índice refrativo. Após 4,5 horas o tempo de reação total, dietanol amina, 12,0 g, foi adicionada na mistura e o produto de reação resfriado em temperatura ambiente com agitação.

25 O produto final era um líquido transparente de viscosidade baixa tendo uma viscosidade de cone e placa de 301 cP. O produto de resina foi aplicado em um painel de aço e irradiado com luz UV de uma lâmpada de mercúrio de pressão média 600 W/2,54 cm (bulbo Fusion "H").

As seguintes propriedades foram tabuladas para resina

preparada acima:

Propriedade de desempenho	Valor
Viscosidade (Poise, 25 °C)	3,01
Resposta de cura (500 mJ/cm ²)	5
Dose mínima para cura isenta de pegajosidade/isenta de avarias	449 mJ/cm ²
Resistência MEK	>200

Exemplo 7

Diácrilato de hexanodiol, 203,6 g, acrilato de epóxi XZ 92551.00, 45,0 g, 2,4-pentanodiona, 25,0 g, éster benzofenona acrílico Ebecril P-36, 14,5 g, brometo de tetrabutylamônio, 1,48 g e metacrilato de glicidila, 5,9 g foram combinados de acordo com o método descrito na patente US número 6.706.414. A temperatura do reator foi fixada a 95 °C e mantida nesta temperatura até 100% de di-substituição do doador de Michael ser obtido, como definido por índice refrativo. Após 5,5 horas o tempo de reação total, dietanol amina 4,0 g, foi adicionada na mistura e o produto de reação resfriado em temperatura ambiente com agitação.

O produto final era um líquido transparente de viscosidade baixa tendo uma viscosidade de cone e placa de 180 cP. O produto de resina foi aplicado em um painel de aço e irradiado com luz UV de uma lâmpada de mercúrio de pressão média 600 W/2,54 cm (bulbo Fusion "H").

As seguintes propriedades foram tabuladas para resina preparada acima:

Propriedades de desempenho	Valor
Viscosidade (Poise, 25 °C)	1,80
Resposta de cura (500 mJ/cm ²)	5
Dose mínima para cura isenta de pegajosidade/isenta de avarias	425 mJ/cm ²
Resistência MEK	>200

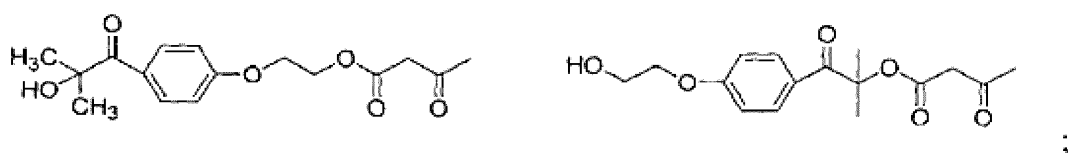
As novas resinas e misturas aqui descritas demonstram propriedades de desempenho que as tornam materiais de revestimento muito eficazes e estas propriedades podem ser muito modificadas dependendo da composição. As resinas podem ser produzidas que mostram excelente adesão a metais, plásticos, madeira, papel e vidro. Elas demonstram amplas faixas de

dureza, rigidez, flexibilidade, resistência à tração, resistência a manchas, resistência a riscamentos, resistência a impacto, resistência a solvente, etc. Qualquer parâmetro de desempenho de revestimento desejado pode ser obtido pela seleção apropriada de blocos de construção de matéria-prima.

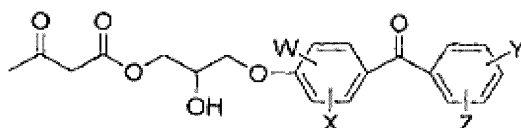
REIVINDICAÇÕES

1. Resina de adição de Michael, curável por UV, não reticulada, líquida, caracterizada pelo fato de compreender o produto de reação de um receptor de Michael de acrilato multifuncional e um doador de Michael de β -dicarbonila modificado por fotoiniciador do tipo I e/ou tipo II selecionado do grupo consistindo em

A. um doador de Michael contendo uma porção fotoativa de tipo I tendo as estruturas mistas

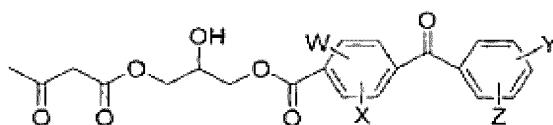


B. um doador de Michael contendo uma porção fotoativa de tipo II tendo a estrutura, incluindo isômeros



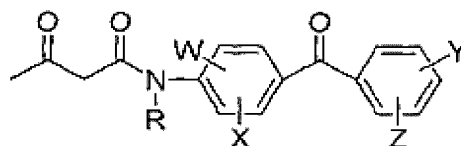
- onde W, X, Y e/ou Z são, independentes um do outro, um grupo halogênio, hidrogênio, alquila, alcóxi, arila, amino, alquilamino, nitrila, nitro, sulfo, ou fosfo;

C. um doador de Michael contendo uma porção fotoativa de tipo II tendo a estrutura, incluindo isômeros



- onde W, X, Y e/ou Z são, independentes um do outro, um grupo halogênio, hidrogênio, alquila, alcóxi, arila, amino, alquilamino, nitrila, nitro, sulfo, ou fosfo;

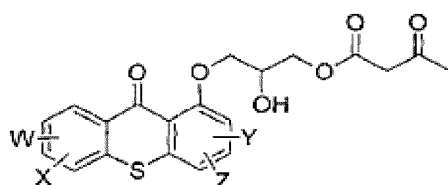
D. um doador de Michael contendo uma porção fotoativa de tipo II tendo a estrutura, incluindo isômeros



onde W, X, Y e/ou Z são, independentes um do outro, um grupo halogênio, hidrogênio, alquila, alcóxi, arila, amino, alquilamino, nitrila, nitro, sulfo, ou fosfo e R é um simples grupo alquila ou arila;

E. um doador de Michael contendo uma porção fotoativa de tipo

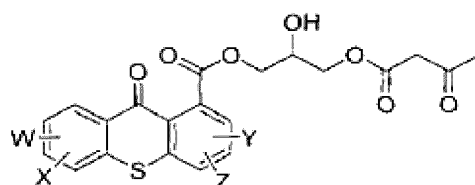
5 II tendo a estrutura, incluindo isômeros da fórmula



10 onde W, X, Y e/ou Z são, independentes um do outro, um grupo halogênio, hidrogênio, alquila, alcóxi, arila, amino, alquilamino, nitrila, nitro, sulfo, ou fosfo; e

F. um doador de Michael contendo uma porção fotoativa de tipo

II tendo a estrutura, incluindo isômeros



15 onde W, X, Y e/ou Z são, independentes um do outro, um grupo halogênio, hidrogênio, alquila, alcóxi, arila, amino, alquilamino, nitrila, nitro, sulfo, ou fosfo.

2. Resina de adição de Michael de acordo com a reivindicação

1, caracterizada pelo fato de que o receptor de Michael é um receptor de

20 Michael modificado fotoiniciador.

3. Resina de adição de Michael de acordo com a reivindicação

1, caracterizada pelo fato de que o receptor de Michael é uma mistura de um acrilato multifuncional e um acrilato monofuncional.

4. Resina de adição de Michael de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o receptor de Michael é um diacrilato, um triacrilato, um tetraacrilato ou misturas dos mesmos.

5 5. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende a resina de adição de Michael como definida na reivindicação 1 e um sinergista de amina.

6. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende a resina de adição de Michael como definida na reivindicação 1 e um catalisador.

10 7. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende a resina de adição de Michael como definida na reivindicação 1 e um diluente reativo.

15 8. Revestimento, caracterizado pelo fato de compreender um resíduo curado, reticulado da resina de adição de Michael como definida na reivindicação 1.

9. Revestimento de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a resina de adição de Michael é curada por exposição à radiação actínica.

20 10. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender;

A. um substrato, e

B. um resíduo curado, reticulado, da resina de adição de Michael como definida na reivindicação 1.

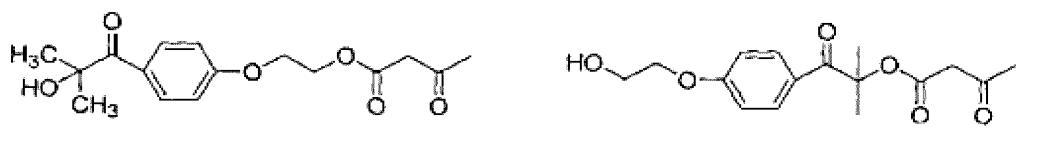
11. Artigo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o substrato é metal, plástico, madeira, papel ou vidro.

25 12. Resina de adição de Michael de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que tem um excesso de equivalentes de receptores de Michael em relação ao equivalentes de doadores de Michael.

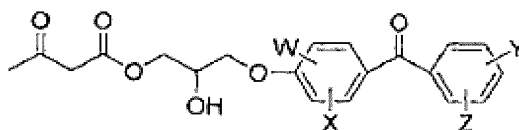
13. Doador de Michael de β -dicarbonila modificado,

caracterizado pelo fato de conter uma porção fotoativa de tipo I e/ou tipo II, selecionado do grupo consistindo em

A. um doador de Michael contendo uma porção fotoativa de tipo I tendo as estruturas mistas

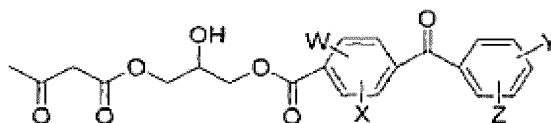


B. um doador de Michael contendo uma porção fotoativa de tipo II tendo a estrutura, incluindo isômeros



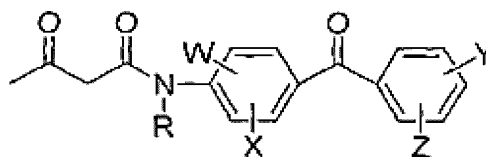
5 onde W, X, Y e/ou Z são, independentes um do outro, um grupo halogênio, hidrogênio, alquila, alcóxi, arila, amino, alquilamino, nitrila, nitro, sulfo, ou fosfo;

C. um doador de Michael contendo uma porção fotoativa de tipo II tendo a estrutura, incluindo isômeros



10 onde W, X, Y e/ou Z são, independentes um do outro, um grupo halogênio, hidrogênio, alquila, alcóxi, arila, amino, alquilamino, nitrila, nitro, sulfo, ou fosfo;

D. um doador de Michael contendo uma porção fotoativa de tipo II tendo a estrutura, incluindo isômeros

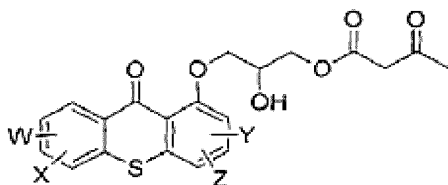


15 onde W, X, Y e/ou Z são, independentes um do outro, um grupo

halogênio, hidrogênio, alquila, alcóxi, arila, amino, alquilamino, nitrila, nitro, sulfo, ou fosfo e R é um simples grupo alquila ou arila;

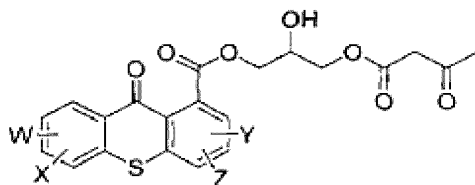
E. um doador de Michael contendo uma porção fotoativa de tipo II tendo a estrutura, incluindo isômeros da fórmula

5



10 onde W, X, Y e/ou Z são, independentes um do outro, um grupo halogênio, hidrogênio, alquila, alcóxi, arila, amino, alquilamino, nitrila, nitro, sulfo, ou fosfo; e

F. um doador de Michael contendo uma porção fotoativa de tipo II tendo a estrutura, incluindo isômeros



15 onde W, X, Y e/ou Z são, independentes um do outro, um grupo halogênio, hidrogênio, alquila, alcóxi, arila, amino, alquilamino, nitrila, nitro, sulfo, ou fosfo.

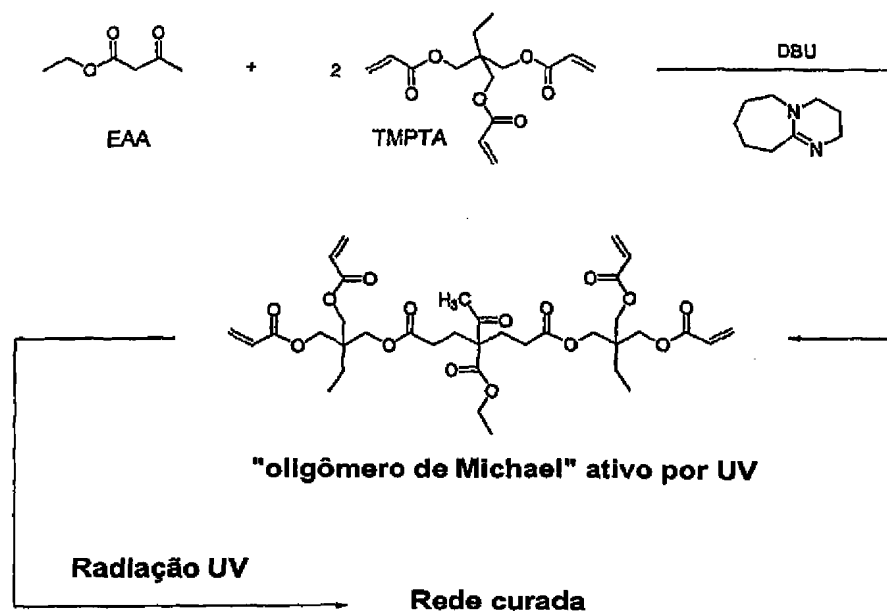


Figura 1. Oligômero de curável por UV novo da reação de adição de Michael de TMPTA e EAA.

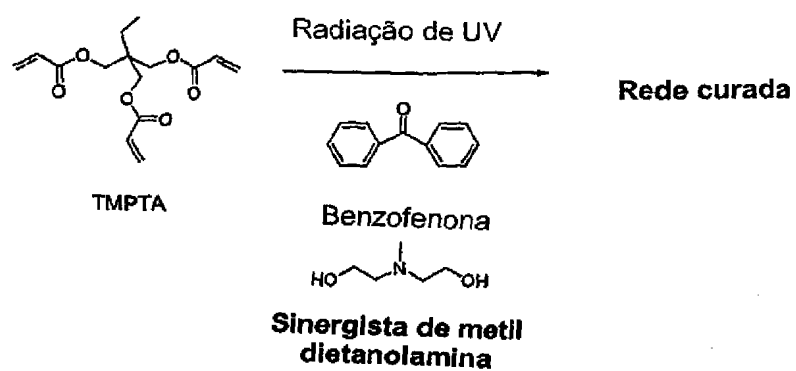


Figura 2. Cura por UV de TMPTA por irradiação de monômero e fotoiniciador/sinergista.

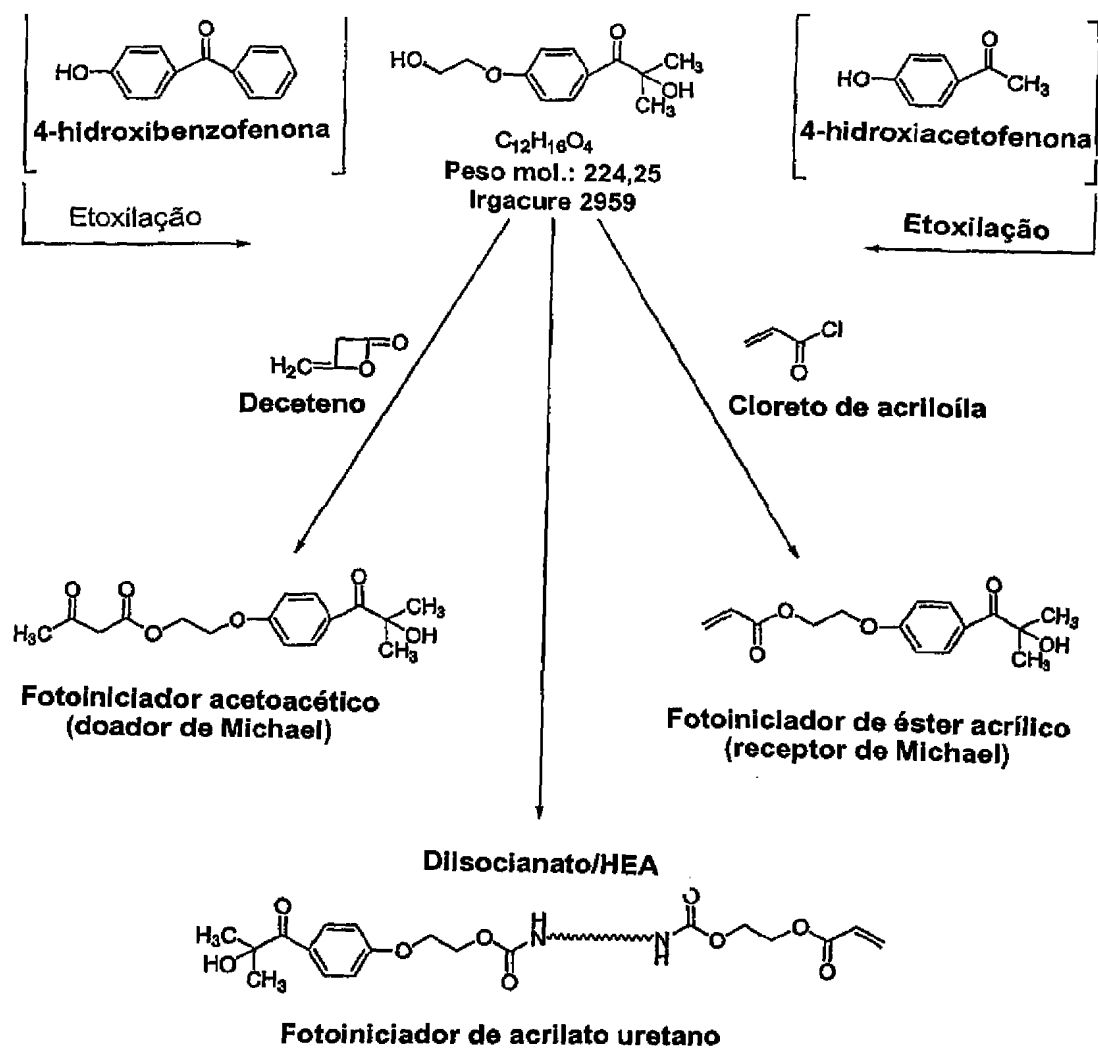


Figura 3. Blocos de construção para fotoiniciadores de tipo I e tipo II de ligação tradicional em oligômeros de poliacrilato de adição de Michael de auto-iniciação

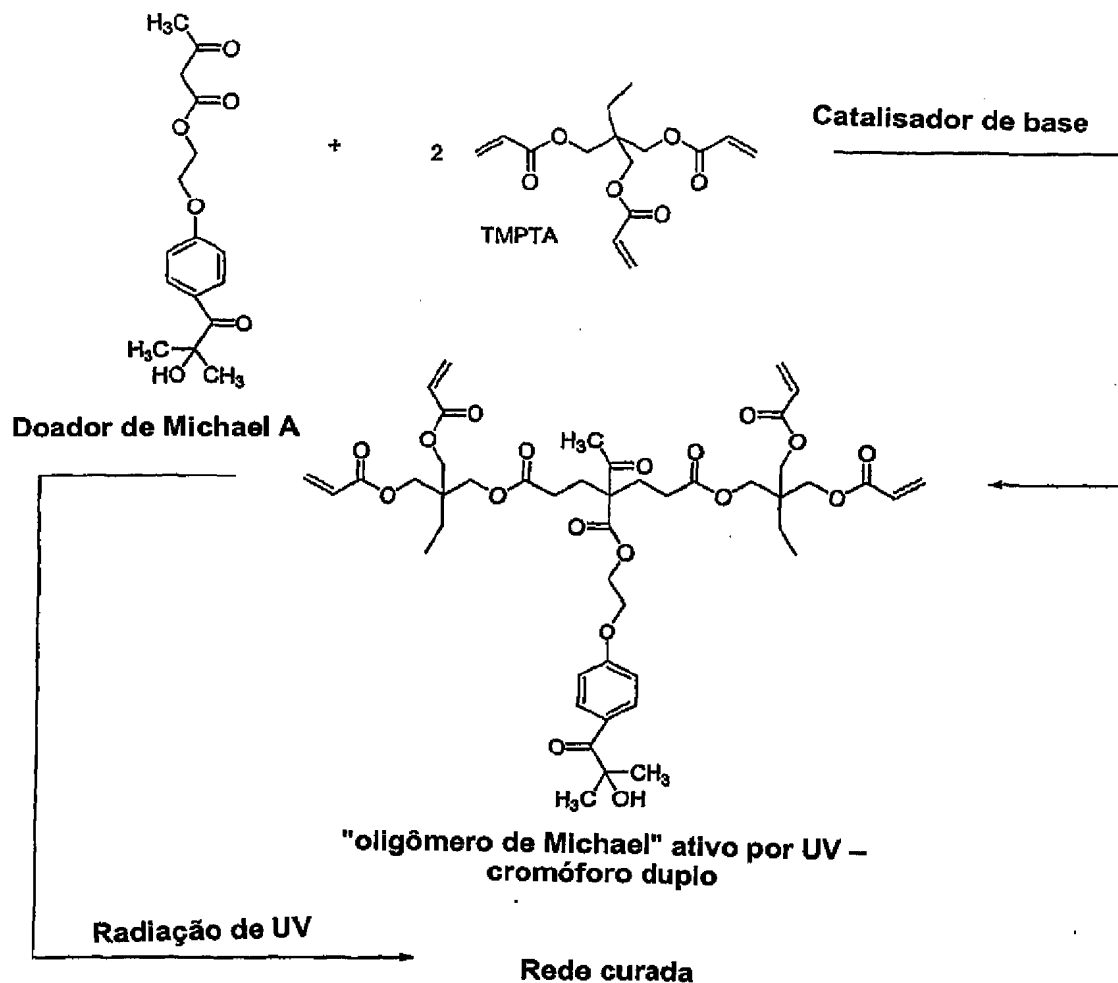


Figura 4. Criação de aduto de Michael de "cromóforo híbrido" novo de porção fotoativa de tipo I contendo doador de Michael de acetoacetato e TMPTA.

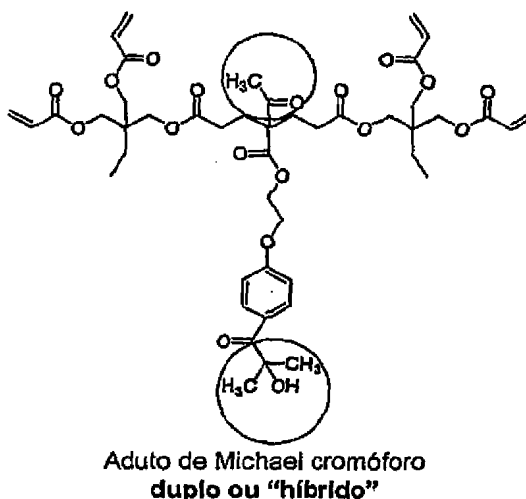
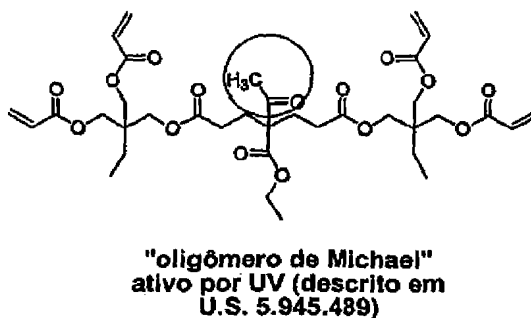
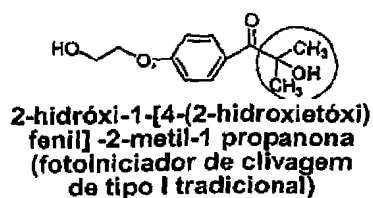
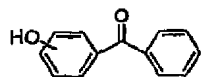
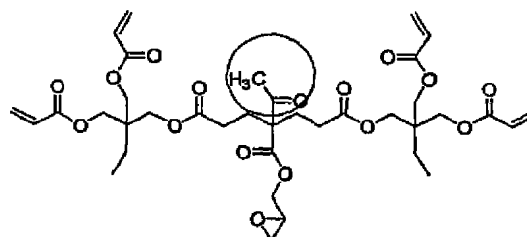


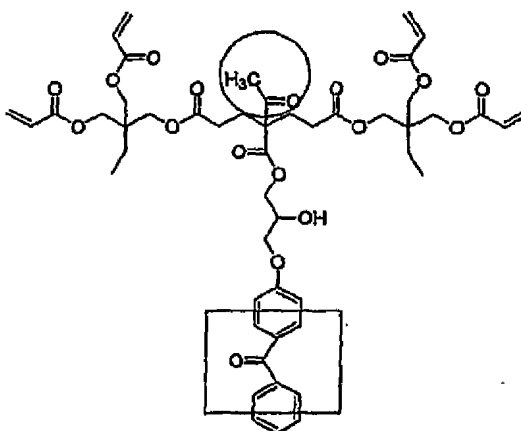
Figura 5. Os cromóforos contrastantes que compreendem o fotoiniciador de tipo I tradicional, oligômero de auto-iniciação de aduto de Michael e cromóforo duplo híbrido (porção fotoativa de tipo I mais cetona substituída por produto de Michael). As áreas em círculo indicam o ponto de clivagem de ligação homolítica para produzir as espécies de iniciação.



2- ou 4-hidróxi benzofenona
(fotoiniciador de abstração H
de tipo II tradicional)



"oligômero de Michael" ativo por UV
(descrito em U.S. 5.945.489)



"Cromóforo duplo" ou híbrido
aduto de Michael

Figura 6. Cromóforo duplo" ou híbrido de acetoacetato de glicidila, TMPTA e 4-hidroxibenzofenona. Áreas em círculos ou caixas indicam sítios fotoativos.